

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 982 287 A1

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
01.03.2000 Patentblatt 2000/09

(51) Int. Cl.⁷: C07C 51/44, C07C 57/07

(21) Anmeldenummer: 99116158.9

(22) Anmeldetag: 20.08.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

- Haupt, Susanne, Dr.
63069 Offenbach (DE)
- Schliephake, Volker, Dr.
67105 Schifferstadt (DE)
- Schröder, Jürgen, Dr.
67071 Ludwigshafen (DE)

(30) Priorität: 26.08.1998 DE 19838783

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESellschaft
67056 Ludwigshafen (DE)

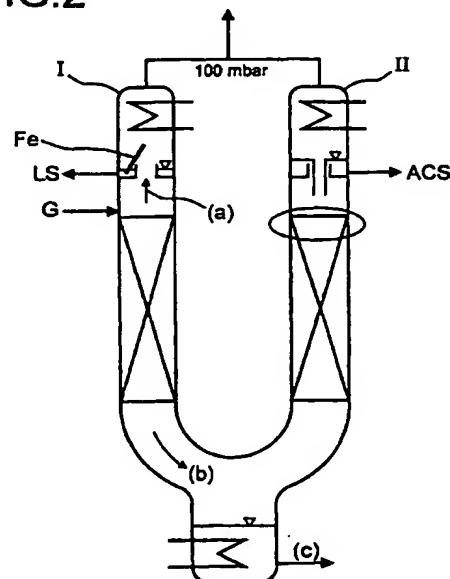
(74) Vertreter:
Isenbruck, Günter, Dr. et al
Patent- und Rechtsanwälte,
Bardehle-Pagenberg-Dost-Altenburg-Geissler-
Isenbruck
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim (DE)

(72) Erfinder:
• Machhammer, Otto, Dr.
68163 Mannheim (DE)

(54) **Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure**

(57) Es wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure aus einem flüssigen Ausgangsgemisch mit einem Gehalt an (Meth)acrylsäure, einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel sowie mit Leichtsiedern, Mittelsiedern und Schwersiedern vorgeschlagen, wobei das Gemisch in einen ersten Teilstrom (a), der neben (Meth)acrylsäure die Leichtsieder sowie jeweils einen Teil der Mittelsieder und Schwersieder enthält, und einen zweiten Teilstrom (b) aufgetrennt wird, der den überwiegenden Teil der (Meth)acrylsäure enthält und der vollständig oder nahezu vollständig frei von Leichtsiedern ist, und wobei die (Meth)acrylsäure aus dem Teilstrom (b) gewonnen wird.

FIG.2



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure durch Absorption von (Meth)acrylsäure aus den Reaktionsgasen einer katalytischen Gasphasenoxidation. Der Begriff (Meth)acrylsäure steht im folgenden für die Substanzen Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

[0002] (Meth)acrylsäure wird überwiegend durch katalytische Gasphasenoxidation geeigneter Ausgangsstoffe, insbesondere von Propen und/oder Acrolein im Falle der Acrylsäure bzw. von Isobuten und/oder Methacrolein im Falle der Methacrylsäure, hergestellt.

[0003] Zur Abtrennung der (Meth)acrylsäure aus den Reaktionsgasen der katalytischen Gasphasenoxidation sind eine Reihe von Möglichkeiten bekannt, darunter auch die Abtrennung durch Absorption in ein Lösungsmittel.

[0004] Aus DE-B 21 36 396 ist bekannt, die Acrylsäure aus den bei der katalytischen Oxidation von Propen bzw. Acrolein erhaltenen Reaktionsgasen durch Gegenstromabsorption mit einem Gemisch aus 75 Gew.-% Diphenylether und 25 Gew.-% Diphenyl abzutrennen. Weiterhin ist aus DE-A 24 49 780 das Abkühlen des heißen Reaktionsgases durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator (Quenchapparat) vor der Gegenstromabsorption bekannt. Problematisch ist hierbei sowie bei weiteren Verfahrensschritten, insbesondere bei der destillativen Reinigung der (Meth)acrylsäure, der Anfall von Feststoffen in den Apparaten, der die Anlagenverfügbarkeit reduziert. Gemäß DE-A 43 08 087 kann im Fall der Acrylsäure dieser Feststoffanfall reduziert werden, indem man dem relativ unpolaren Lösungsmittelgemisch aus Diphenylether und Diphenyl ein polares Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-% zufügt; dadurch erhöht sich das Aufnahmevermögen des Lösungsmittelgemisches für die schmutzbildenden Stoffe. Mit steigender Polarität nimmt das Lösungsmittel jedoch zunehmende Mengen an Wasser mit auf; außerdem führt dies zu erhöhten Lösungsmittelverlusten über das Sauerwasser.

[0005] In Gegenwart von Lösungsmitteln bildet die Polyacrylsäure im Bereich höherer Temperaturen, wie sie bei der Gewinnung von (Meth)acrylsäure nach dem gattungsgemäßen Verfahren, insbesondere am untersten Sammelboden der Absorptionskolonne, im Abtriebs- und Sumpfteil der Destillationskolonne sowie in den Wärmetauschern auftreten, einen an der Oberfläche der Apparate fest haftenden Schmutz, der nur mit Laugen gelöst werden kann. Analysen haben gezeigt, daß der Schmutz aus einer Mischung aus ca. 10 bis 50 Gew.-% Poly(meth)acrylsäure, Rest Lösungsmittel, besteht.

[0006] Es wird bereits länger vermutet, daß die Polymerisationsneigung von (Meth)acrylsäure durch Leichtsieder gefördert wird.

[0007] Der Zusatz von Polymerisationsinhibitoren ist beispielsweise in Ullmanns Encyklopädie der techn. Chemie, 4. Aufl. Bd.7, S. 81, linke Spalte, beschrieben. Als Inhibitoren werden insbesondere Phenothiazin oder Hydrochinon in Mindestmengen von 500 ppm vorgeschlagen, sie haben jedoch den Nachteil, daß sie teuer sind, und zudem keine vollständige Inhibierung bewirken können.

[0008] Aufgabe der Erfindung ist es, die Polymerisationsneigung von (Meth)acrylsäure in einem Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure aus einem flüssigen Gemisch mit einem hochsiedenden Lösungsmittel sowie mit Leichtsiedern, Mittelsiedern und Schwersiedern zu verringern.

[0009] Die Lösung geht aus von einem Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure aus einem flüssigen Ausgangsgemisch mit einem Gehalt an (Meth)acrylsäure, einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel sowie mit Leichtsiedern, Mittelsiedern und Schwersiedern. Die Erfindung ist dann dadurch gekennzeichnet, daß

I das Gemisch in einen ersten Teilstrom (a), der neben (Meth)acrylsäure die Leichtsieder sowie jeweils einen Teil der Mittelsieder und Schwersieder enthält, und einen zweiten Teilstrom (b) aufgetrennt wird, der den überwiegenden Teil der (Meth)acrylsäure enthält und der vollständig oder nahezu vollständig frei von Leichtsiedern ist, und daß

II die (Meth)acrylsäure aus dem Teilstrom (b) gewonnen wird.

[0010] Es wurde gefunden, daß die die Polymerisation von (Meth)acrylsäure fördernde Wirkung von Leichtsiedern bei erhöhter Temperatur in überraschender Weise dadurch gemindert werden kann, daß die Leichtsieder im Beisein der Schwersieder abgetrennt werden.

[0011] Als hochsiedend werden vorliegend Lösungsmittel bezeichnet, deren Siedepunkt höher ist als der Siedepunkt des jeweils angestrebten Hauptprodukts (ca. 141°C für Acrylsäure bzw. ca. 161°C für Methacrylsäure, jeweils bei Normaldruck).

[0012] Ausgangsgemische für das vorliegende Verfahren sind die Reaktionsgase aus der katalytischen Gasphasenoxidation von C₃-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen oder Vorstufen davon zu Acrylsäure bzw. von C₄-Alkanen, C₃-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen oder Vorstufen davon zu (Meth)acrylsäure. Das Verfahren wird im folgenden für Acrylsäure beschrieben, es gilt jedoch analog auch für Methacrylsäure.

[0013] Besonders vorteilhaft ist die katalytische Gasphasenoxidation von Propen und/oder Acrolein zu Acrylsäure mit Luft oder molekularem Sauerstoff nach bekannten Verfahren, insbesondere wie sie in den oben genannten Druck-

schriften beschrieben sind. Vorzugsweise wird hierbei bei Temperaturen zwischen 200 und 450 °C und ggf. erhöhtem Druck gearbeitet. Vorzugsweise werden als heterogene Katalysatoren oxidische Mehrkomponenten-Katalysatoren auf der Basis der Oxide von Molybdän, Bismut und Eisen in der 1. Stufe (Oxidation von Propen zu Acrolein) und der Oxide von Molybdän und Vanadium in der 2. Stufe (Oxidation von Acrolein zu Acrylsäure) eingesetzt. Wird Propan als Ausgangsstoff verwendet, so kann dieses zu einem Propen-/Propan-Gemisch umgesetzt werden durch katalytische Oxidehydrierung, wie in US-5 510 558 beschrieben oder durch homogene Oxidehydrierung, wie z. B. in CN-A-1 105 352 beschrieben; oder durch katalytische Dehydrierung, entsprechend zum Beispiel der EP-A-0 253 409. Bei Einsatz eines Propen-/Propan-Gemischs wirkt Propan als Verdünnungsgas. Geeignete Propen-/Propan-Gemische sind auch Raffineriepropen (70 % Propen und 30 % Propan) oder Crackerpropen (95 % Propen und 5 % Propan). Grundsätzlich können Propen-/Propan-Gemische wie die o. g. mit Sauerstoff oder Luft oder einem Gemisch aus Sauerstoff und Stickstoff jeder Zusammensetzung zu Acrolein und Acrylsäure oxidiert werden.

[0014] Die Umsetzung von Propen zu Acrylsäure ist stark exotherm. Das Reaktionsgas, das neben den Edukten und Produkten vorteilhafterweise ein inertes Verdünnungsgas, z.B. Kreislsgas (siehe unten), Luftstickstoff, einen oder mehrere gesättigte C₁- bis C₆-Kohlenwasserstoffe, insbesondere Methan und/oder Propan und/oder Wasserdampf enthält, kann daher nur einen kleinen Teil der Reaktionswärme aufnehmen. Obwohl die Art der verwendeten Reaktoren an sich keiner Beschränkung unterliegt, werden meist salzbadegekühlte Rohrbündelwärmetauscher verwendet, die mit dem Oxidationskatalysator gefüllt sind, da bei diesen die bei der Reaktion freiwerdende Wärme sehr gut durch Konvektion und Strahlung an die gekühlten Rohrwände abgeführt werden kann.

[0015] Bei der katalytischen Gasphasenoxidation wird nicht reine Acrylsäure, sondern ein gasförmiges Gemisch erhalten, das neben der Acrylsäure als Nebenkomponten im wesentlichen nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propen, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Propan, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Säuren und Aldehyde und Maleinsäureanhydrid enthalten kann. Üblicherweise enthält das Reaktionsproduktgemisch, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Propen und 0,05 bis 1 Gew.-% Acrolein, 0,05 bis 10 Gew.-% Sauerstoff, 0,05 bis 2 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% Aldehyde, 0,01 bis 0,5 Gew.-% der Summe aus Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid und 20 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 98 Gew.-% inerte Verdünnungsgase. Als inerte Verdünnungsgase sind insbesondere gesättigte C₁-C₆-Kohlenwasserstoffe, wie 0 bis 5 Gew.-% Methan und/oder Propan, daneben 1 bis 30 Gew.-% Wasserdampf, 0,05 bis 15 Gew.-% Kohlenoxide und 0 bis 90 Gew.-% Stickstoff, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% Reaktionsgas, enthalten.

[0016] Aus dem Reaktionsgas der katalytischen Gasphasenoxidation werden die Acrylsäure und ein Teil der Nebenkomponten durch Absorption in einem hochsiedenden Lösungsmittel abgetrennt. Vorzugsweise liegt der Siedepunkt des hochsiedenden Lösungsmittels wenigstens 20°C, insbesondere 50°C, stärker bevorzugt 70°C über dem Siedepunkt der Acrylsäure bzw. Methacrylsäure. Bevorzugte Lösungsmittel, wobei in vorliegender Anmeldung der Begriff Lösungsmittel auch Lösungsmittelgemische umfaßt, haben Siedepunkte (bei Normaldruck) von 180 bis 400°C, insbesondere von 220 bis 360°C. Geeignete Lösungsmittel sind hochsiedende, extrem hydrophobe Lösungsmittel, die keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten, wie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation, oder Äther mit sperrigen Gruppen am O-Atom, oder Gemische davon, wobei diesen vorteilhafterweise ein polares Lösungsmittel, wie das in DE-A-43 08 087 offenbarte 1,2-Dimethylphthalat zugesetzt wird. Weiterhin eignen sich Ester der Benzoesäure und Phthalsäure mit geradkettigen, 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanolen, wie Benzoesäure-n-butylester, Benzoesäuremethylester, Benzoesäureethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Diphenyl, Diphenylether und Gemische aus Diphenyl und Diphenylether oder deren Chlorderivate und Triarylalkane, z.B. 4-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und dessen Isomere 2-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan, 2-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und 4-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan und Gemische solcher Isomere.

[0017] Ein besonders bevorzugtes Lösungsmittel ist ein Lösungsmittelgemisch aus Diphenyl und Diphenylether, bevorzugt in der azeotropen Zusammensetzung, insbesondere aus etwa 25 Gew.-% Diphenyl (Biphenyl) und etwa 75 Gew.-% Diphenylether, bezogen auf 100 Gew.-% Diphenyl und Diphenylether, beispielsweise das im Handel erhältliche Diphyll[®]. Vorzugsweise enthält dieses Lösungsmittelgemisch weiterhin ein polares Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch. Dadurch reduziert sich die Verschmutzungsanfälligkeit der Anlagen.

Vorliegend bezeichnen die Begriffe Hoch- oder Schwersieder, Mittelsieder und Leichtsieder sowie entsprechend adjektivisch gebrauchte Begriffe Verbindungen, die einen höheren Siedepunkt als die Acrylsäure besitzen (Hochsieder) bzw. solche, die in etwa den gleichen Siedepunkt wie Acrylsäure besitzen (Mittelsieder) bzw. solche, die einen niedrigeren Siedepunkt als Acrylsäure besitzen (Leichtsieder).

[0018] Vorteilhafterweise wird das heiße Reaktionsgas durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem Direktkondensator oder Quenchapparat, vor der Absorption abgekühlt. Hierfür eignen sich insbesondere Venturiwäscher, Blasensäulen oder Sprühkondensatoren. Dabei kondensieren die schwersiedenden Nebenkomponten des Reaktionsgases in das nicht verdampfte Lösungsmittel. Außerdem ist die Teilverdampfung des Lösungsmittels ein Rei-

nigungsschritt für das Lösungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Teilstrom des nicht verdampften Lösungsmittels, vorzugsweise 1 bis 10 % des der Absorptionskolonne zugeführten Massenstroms, abgezogen und einer Lösungsmittelreinigung unterworfen. Hierbei wird das Lösungsmittel überdestilliert und zurück bleiben die schwersiedenden Nebenkomponenten, die - bei Bedarf weiter eingedickt - entsorgt, z.B. verbrannt, werden können. Diese Lösungsmitteldestillation dient der Vermeidung einer zu hohen Konzentration an Schwersiedern im Lösungsmittelstrom. Das überdestillierte Lösungsmittel wird vorzugsweise dem beladenen Lösungsmittelstrom aus der Absorptionskolonne zugeführt.

[0019] Die Absorption erfolgt in einer Gegenstromabsorptionskolonne, die vorzugsweise mit Dualflowböden oder Ventilböden bestückt ist, und die von oben mit Lösungsmittel beaufschlagt wird. Das gasförmige Reaktionsprodukt und gegebenenfalls verdampftes Lösungsmittel aus dem Quenchapparat werden von unten in die Kolonne eingeleitet und anschließend auf Absorptionstemperatur abgekühlt. Die Abkühlung erfolgt vorteilhafterweise durch Kühlkreise, d.h. erwärmtes Lösungsmittel wird aus der Kolonne abgezogen, in Wärmetauschern abgekühlt und wieder an einer Stelle oberhalb der Abzugsstelle der Kolonne zugeführt. Nach der Absorption befinden sich alle Schwersieder, der größte Teil der Acrylsäure und ein Teil der Leichtsieder im Lösungsmittel.

[0020] Das verbleibende, nicht absorbierte Reaktionsgas wird weiter abgekühlt, um den kondensierbaren Teil der leichtsiedenden Nebenkomponenten insbesondere Wasser, Formaldehyd und Essigsäure, durch Kondensation davon abzutrennen. Dieses Kondensat wird im folgenden Sauerwasser genannt. Der verbleibende Gasstrom besteht überwiegend aus Stickstoff, Kohlenoxiden und nicht umgesetzten Edukten. Vorzugsweise wird dieser teilweise wieder als Verdünnungsgas, im folgenden Kreisgas genannt, den Reaktionsstufen zugeführt. Der Luftstickstoff und ein Teil der nichtkondensierten Nebenkomponenten werden als Abgas ausgeschleust und vorzugsweise verbrannt.

[0021] Das Absorbat, ein flüssiges Gemisch von Acrylsäure, Leichtsiedern, Mittelsiedern und Schwersiedern in einem hochsiedenden Lösungsmittel, ist Ausgangsgemisch für die Stufe I des erfindungsgemäßen Verfahrens. Das Absorbat kann gegebenenfalls vor der Zuführung in Stufe I zunächst zur Erhöhung des Acrylsäuregehalts aufkonzentriert werden, insbesondere durch partielle Verdampfung.

Stufe I

[0022] Das Ausgangsgemisch enthält in der Regel 10 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 77 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure, 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 9 bis 20 Gew.-% hochsiedendes Lösungsmittel und 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-% der Summe aus Leichtsiedern, Mittelsiedern und Schwersiedern. Es wird bevorzugt einer destillativ arbeitenden Abtriebskolonne auf dem obersten Kolonnenboden zugeführt. Die Abtriebskolonne kann grundsätzlich jede Art von trennwirksamen Einbauten aufweisen, bevorzugt Dual-Flow- oder Ventilböden, jedoch auch Füllkörper oder strukturierte Packungen. Die Abtriebskolonne weist einen Sumpfverdampfer und gegebenenfalls einen Kondensator am Kolonnenkopf auf.

[0023] Der aufzutrennende flüssige Strom läuft abwärts durch die Kolonne und im Gegenzug steigt Dampf, vorwiegend dampfförmige Acrylsäure, aus dem Sumpf nach oben und strippt dabei die Leichtsieder aus der Flüssigkeit, so daß der im Sumpf ankommende Flüssigkeitsstrom (b) nahezu leichtsiederfrei ist. Bei der Strippung bleiben dagegen die Mittelsieder und Schwersieder überwiegend in der Flüssigkeit und reduzieren die Polymerisationsneigung der Acrylsäure während des Strippvorgangs.

[0024] Der Brüdenstrom am Kolonnenkopf (Teilstrom a) wird bevorzugt kondensiert und zur Absorptionsstufe oder zum Direktkondensator in das hochsiedende Lösungsmittel rezirkuliert. Möglich ist jedoch auch, den Brüdenstrom in Dampfform, gegebenenfalls nach Verdichtung, der Absorptionsstufe zuzuführen.

[0025] Die bevorzugten Betriebsparameter in der Abtriebskolonne sind:

Kopfdruck < 200 mbar, insbesondere < 100 mbar, besonders bevorzugt < 50 mbar,
Sumpftemperatur < 140°C, insbesondere < 120°C, besonders bevorzugt < 100°C und
Acrylsäurekonzentration im Sumpf 5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 12 Gew.-%.

Möglich ist auch, die Verfahrensstufe I durch Strippen mit Inertgas durchzuführen.

Stufe II

[0026] Die Gewinnung der Acrylsäure aus dem Teilstrom b erfolgt bevorzugt durch Auftrennen des Teilstroms b in einen ersten, Rohacrylsäure enthaltenden Teilstrom, der gegebenenfalls weiter gereinigt werden kann, sowie einen Teilstrom c. Die Verfahrensstufe II erfolgt bevorzugt destillativ in einer Auftriebskolonne.

[0027] Bevorzugt haben die Abtriebskolonne für die Verfahrensstufe I und die Auftriebskolonne für die Verfahrensstufe II einen gemeinsamen Sumpf. Der als Ergebnis der Verfahrensstufe I im gemeinsamen Sumpf von Abtriebs- und Auftriebskolonne anfallende Teilstrom b wird in Verfahrensstufe II in der Auftriebskolonne aufgetrennt. Dabei fällt im Kolonnen-

nensumpf ein Teilstrom c an, der vorwiegend das Lösungsmittel enthält und der, gegebenenfalls nach einer Reinigung, insbesondere durch Verdampfung in einem Quench, in die Absorptionsstufe rezirkuliert wird. In der Auftriebskolonne steigt der vollständig oder nahezu vollständig von Leichtsiedern freie Dampf nach oben, wobei die Mittelsieder und Schwersieder durch den flüssigen Rücklauf aus dem Dampf ausgewaschen werden. Am Kolonnenkopf wird der Brüten kondensiert, ein Teil wird am Kopf als Produkt abgezogen, der Rest ist flüssiger Rücklauf. Das Produkt ist Acrylsäure, die weitgehend frei ist von Leichtsiedern, Mittelsiedern und Schwersiedern.

[0028] Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Zeichnung sowie von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

[0029] Es zeigen:

Figur 1: die schematische Darstellung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Gewinnung von Acrylsäure aus einem flüssigen Gemisch mit einem hochsiedenden Lösungsmittel sowie mit Leichtsiedern, Mittelsieder und Schwersiedern nach dem Stand der Technik,

Figur 2: die schematische Darstellung eines Verfahrens zur kontinuierlichen Gewinnung von Acrylsäure aus einem flüssigen Gemisch mit einem hochsiedenden Lösungsmittel sowie mit Leichtsiedern, Mittelsiedern und Schwersiedern nach der Erfindung.

[0030] Nach dem herkömmlichen Verfahren (Figur 1) wird das flüssige Gemisch (G), das neben Acrylsäure, Leichtsieder, Mittelsieder und Schwersieder in einem hochsiedenden Lösungsmittel enthält, dem unteren Teil einer Destillationskolonne zugeführt. Aus dem Kolonnensumpf wird ein Gemisch abgezogen, das überwiegend das Lösungsmittel sowie Schwersieder und Mittelsieder enthält. Der dampfförmige Strom, der überwiegend Acrylsäure sowie die Leichtsieder enthält, steigt nach oben, die Leichtsieder (LS) werden am Kolonnenkopf und die Acrylsäure (ACS) wird über einen Seitenabzug gewonnen. Da die Schwersieder und Mittelsieder vollständig oder nahezu vollständig aus dem Sumpf abgezogen werden, enthält der flüssige Rücklauf in der Kolonne nahezu keine Schwersieder und Mittelsieder.

[0031] Figur 2 stellt demgegenüber schematisch ein Verfahren nach der Erfindung dar: dasselbe flüssige Ausgangsgemisch, das Acrylsäure sowie Leichtsieder, Mittelsieder und Schwersieder in einem hochsiedenden Lösungsmittel enthält (G) wird auf den Kopf einer Abtriebskolonne I gegeben, die mit einem Sumpfverdampfer und gegebenenfalls einem Kondensator am Kopf ausgestattet ist. Am Kopf der Kolonne I wird ein die Leichtsieder (LS) enthaltender Teilstrom a abgezogen, während der Teilstrom b im Kolonnensumpf anfällt und dieser anschließend in der Auftriebskolonne II in einen Teilstrom c, der aus dem Sumpf abgezogen wird sowie einen Teilstrom, der die Acrylsäure (ACS) enthält, am Kolonnenkopf aufgetrennt wird. Abtriebskolonne I und Auftriebskolonne II sind mit einem gemeinsamen Sumpf ausgestattet.

[0032] Der Einfluß der Trennfolge auf die Polymerisationsneigung von Acrylsäure wird im folgenden anhand von Beispielen näher erläutert. Zum Vergleich wurde dasselbe flüssige Ausgangsgemisch jeweils einer herkömmlichen Destillationskolonne sowie einer Vorrichtung mit Abtriebskolonne I, Auftriebskolonne II und gemeinsamem Sumpf entsprechend der Erfindung zugeführt. Die Kolonnen hatten jeweils einen Durchmesser von 30 mm. Zur Verkürzung der Versuchsdauer wurde in einigen Beispielen Eisenblech eingesetzt, das ein starker Polymerisationsförderer ist.

[0033] Das aufzutrennende flüssige Gemisch (G) wies in allen Beispielen die gleiche Zusammensetzung, mit folgenden Hauptkomponenten (jeweils in Gew.-%) auf:

61,92	Diphenyl
17,32	Acrylsäure
15,50	Dimethylphthalat
1,72	Diacrylsäure
0,80	Benzoesäure
0,21	Wasser
0,11	Benzaldehyd
0,04	Essigsäure
0,006	2-Furaldehyd
0,001	Allylacrylat

Beispiel 1

[0034] Das aufzutrennende flüssige Gemisch (G) mit der oben angegebenen Zusammensetzung wurde jeweils einer Kolonne nach dem Stand der Technik (Figur 1) sowie eine Vorrichtung mit Abtriebskolonne, Auftriebskolonne und gemeinsamen Sumpf nach der Erfindung (Figur 2) mit Eisenblech als Polymerisationsförderer und ohne trennwirksame Einbauten (Füllkörper) zugeführt. Die Trennqualität war schlecht. Bei einer Versuchsdauer von 280 min fand weder am Produktabzug (ACS) noch am Leichtsiederabzug (LS) beim herkömmlichen Verfahren wie auch beim Verfahren gemäß der Erfindung Polymerisation statt.

Beispiel 2

[0035] Die Versuchsbedingungen unterschieden sich von Beispiel 1 dadurch, daß kein Polymerisationsförderer (Eisenblech) verwendet wurde, dagegen trennwirksame Einbauten in Form von Glasringen mit 8 mm Durchmesser. Es wurde eine mittlere Trennqualität erreicht. Bei einer Versuchsdauer von 140 min wurde beim Verfahren nach dem Stand der Technik am Produktabzug keine Polymerisation beobachtet, dagegen am Leichtsiederabzug Polymerisation nach 125 min. Beim erfindungsgemäßen Verfahren wurde dagegen bei einer Versuchsdauer von 140 min weder am Produkt- noch am Leichtsiederabzug Polymerisation beobachtet.

Beispiel 3

[0036] Die Versuchsbedingungen unterschieden sich von den Bedingungen des Beispiels 2 insofern, als Glasringe mit einem kleineren Durchmesser (5 mm) und somit besserer Trennwirkung eingesetzt wurden. Bei einer Versuchsdauer von 120 min wurde am Produktabzug beim Verfahren nach dem Stand der Technik keine Polymerisation beobachtet, dagegen am Leichtsiederabzug, nach 105 min. Beim Verfahren gemäß der Erfindung fand bei einer Versuchsdauer von 120 min keine Polymerisation statt.

Beispiel 4

[0037] Die Versuchsbedingungen entsprachen Beispiel 3, bis auf die Verwendung von Glasringen mit kleinerem Durchmesser von 3 mm, als Füllkörper mit sehr guter Trennqualität. Beim Verfahren nach dem Stand der Technik wurde am Produktabzug nach 48 min und am Leichtsiederabzug nach 70 min Polymerisation beobachtet. Dagegen fand beim Verfahren gemäß der Erfindung während einer Versuchsdauer von 90 min keine Polymerisation statt.

Beispiel 5

[0038] Gegenüber Beispiel 2 wurde das Füllkörpermaterial geändert, und zwar wurden Metallwendel aus V2A-Stahl mit 5 mm eingesetzt, die eine sehr gute Trennqualität bewirkten. Beim Verfahren nach dem Stand der Technik wurde am Produktabzug nach 35 min Polymerisation beobachtet, am Leichtsiederabzug keine Polymerisation bei einer Versuchsdauer von 90 min. Beim erfindungsgemäßen Verfahren setzte dagegen die Polymerisation am Produktabzug erst nach 65 min ein, am Leichtsiederabzug fand bei einer Versuchsdauer von 90 min keine Polymerisation statt.

Beispiel 6

[0039] Die Versuchsbedingungen entsprachen Beispiel 5. Zusätzlich wurde Eisenblech als Polymerisationsförderer eingesetzt. Beim Verfahren nach dem Stand der Technik wurde am Produktabzug bereits nach 5 min Polymerisation beobachtet, am Leichtsiederabzug nach 25 min. Dagegen fand nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Polymerisation am Produktabzug erst nach 15 min statt und bei einer Versuchsdauer von 45 min keine Polymerisation am Leichtsiederabzug. In der nachfolgenden Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse zusammengefaßt:

Tabelle 1:

Beispiel	Polymerisationsförderer	Füllkörper			Polymerisationszeiten		
		Größe	Material	Trennqualität	Vergleich		erfindungsgemäß
					Produktabzug	Leichtsiederabzug	
1	Eisenblech	keine	keine	schlecht	> 280 min	> 280 min	> 280 min
2	keiner	8 mm	Glas	mittel	> 140 min	125 min	> 140 min
3	keiner	5 mm	Glas	gut	> 120 min	105 min	> 120 min
4	keiner	3 mm	Glas	sehr gut	48 min	70 min	> 90 min
5	keiner	5 mm	V2A	sehr gut	35 min	> 90 min	> 90 min
6	Eisenblech	5 mm	V2A	sehr gut	5 min	25 min	> 45 min

[0040] Die Zusammensetzung der Ströme am Leichtsiederabzug (LS) sowie am Produktabzug (ACS), jeweils für das Verfahren nach dem Stand der Technik sowie nach der Erfindung, die insbesondere die jeweils erreichte Trennqualität verdeutlicht, ist in der nachfolgenden Tabelle 2 angegeben:

Zusammensetzung der Ströme (Angaben in Gew.-%):

Tabelle 2:

Beispiel Nr.	Vergleich		erfindungsgemäß	
	Leichtisiederabzug (LS)	Pro- dukt- abzug (ACS)	Leichtisiederabzug (LS)	Produktabzug (ACS)
1	Acrolein	0,002 %	0,002 %	0,001 %
	Wasser	1,43 %	1,84 %	0,12 %
	Essigsäure	0,32 %	0,29 %	0,24 %
	Allylacrylat	0,01 %	0,008 %	0,009 %
	Propionsäure	0,025 %	0,022 %	0,025 %
	Acrylsäure	94,40 %	84,65 %	93,09 %
	Fural-2-aldehyd	0,018 %	0,020 %	0,020 %
	Fural-3-aldehyd	0,005 %	0,005 %	0,006 %
	Benzaldehyd	0,12 %	0,18 %	0,16 %
	Diacrylsäure	0,10 %	0,53 %	0,17 %
	Diphenyl	3,07 %	11,01 %	5,36 %
2	Acrolein	0,003 %	0,004 %	0,001 %
	Wasser	1,82 %	2,40 %	0,15 %
	Essigsäure	0,41 %	0,43 %	0,29 %
	Allylacrylat	0,013 %	0,011 %	0,012 %
	Propionsäure	0,024 %	0,023 %	0,024 %
	Acrylsäure	97,68 %	95,11 %	99,43 %
	Fural-2-aldehyd	0,007 %	0,012 %	0,010 %

Beispiel Nr.	Vergleich	erfindungsgemäß
3	Fural-3-aldehyd	0,002 %
	Benzaldehyd	0,068 %
	Diacrylsäure	0,034 %
	Diphenyl	1,84 %
	Acrolein	0,002 %
	Wasser	3,66 %
	Essigsäure	0,46 %
	Allylacrylat	0,012 %
	Propionsäure	0,024 %
	Acrylsäure	95,64 %
4	Fural-2-aldehyd	0,016 %
	Fural-3-aldehyd	0,004 %
	Benzaldehyd	0,072 %
	Diacrylsäure	0,042 %
	Diphenyl	0,014 %
	Acrolein	0,001 %
	Wasser	3,11 %
	Essigsäure	0,51 %
	Allylacrylat	0,014 %
	Propionsäure	0,024 %
5	Acrylsäure	96,16 %
	Fural-2-aldehyd	0,011 %
	Fural-3-aldehyd	0,003 %
	Benzaldehyd	0,061 %
	Diacrylsäure	0,028 %
	Diphenyl	<0,001 %
	Acrolein	0,001 %
	Wasser	6,41 %
	Essigsäure	0,70 %
	Allylacrylat	0,018 %
5	Propionsäure	0,024 %
	Acrolein	0,001 %
	Wasser	0,36 %
	Essigsäure	0,12 %
	Allylacrylat	0,007 %
	Propionsäure	0,025 %
	Acrolein	0,001 %
	Wasser	0,28 %
	Essigsäure	0,164 %
	Allylacrylat	0,008 %

Beispiel-Nr.	Vergleich	erfindungsgemäß
	Acrylsäure	90,79 %
	Fural-2-aldehyd	99,30 %
	Fural-3-aldehyd	0,005 %
	Benzaldehyd	0,003 %
	Diacrylsäure	0,002 %
	Diphenyl	0,017 %
		0,002 %
		85,90 %
		<0,001 %
		<0,001 %
		0,021 %
		<0,001 %
		0,02 %
		99,46 %
		0,007 %
		0,002 %
		0,007 %
		0,013 %
		0,001 %

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Gewinnung von (Meth)acrylsäure aus einem flüssigen Ausgangsgemisch mit einem Gehalt an (Meth)acrylsäure, einem hochsiedenden organischen Lösungsmittel sowie mit Leichtsiedern, Mittelsiedern und Schwersiedern, dadurch gekennzeichnet, daß

I das Gemisch in einen ersten Teilstrom (a), der neben (Meth)acrylsäure die Leichtsieder sowie jeweils einen Teil der Mittelsieder und Schwersieder enthält, und einen zweiten Teilstrom (b) aufgetrennt wird, der den überwiegenden Teil der (Meth)acrylsäure enthält und der vollständig oder nahezu vollständig frei von Leichtsiedern ist, und daß
II die (Meth)acrylsäure aus dem Teilstrom (b) gewonnen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Ausgangsgemisch 10 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 77 bis 90 Gew.-% (Meth)acrylsäure, 5 bis 40 Gew.-%, bevorzugt 9 bis 20 Gew.-% hochsiedendes Lösungsmittel und 0,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere 1 bis 3 Gew.-% der Summe aus Leichtsiedern, Mittelsiedern und Schwersiedern, enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensstufe I destillativ in einer Abtriebskolonne durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch folgende Betriebsparameter in der Abtriebskolonne:

Kopfdruck < 200 mbar, insbesondere < 100 mbar, besonders bevorzugt < 50 mbar,
Sumpftemperatur < 140°C, insbesondere < 120°C, besonders bevorzugt < 100°C und
Acrylsäurekonzentration im Sumpf 5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 8 bis 12 Gew.-%.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensstufe I durch Strippen mit Inertgas durchgeführt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der Verfahrensstufe II der Teilstrom (b) in einen ersten, Roh-(Meth)acrylsäure enthaltenden Teilstrom, der gegebenenfalls weiter gereinigt werden kann, sowie einen Teilstrom (c) aufgetrennt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verfahrensstufe II destillativ in einer Auftriebskolonne durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Abtriebskolonne für die Verfahrensstufe I und die Auftriebskolonne für die Verfahrensstufe II einen gemeinsamen Sumpf aufweisen.

FIG.1

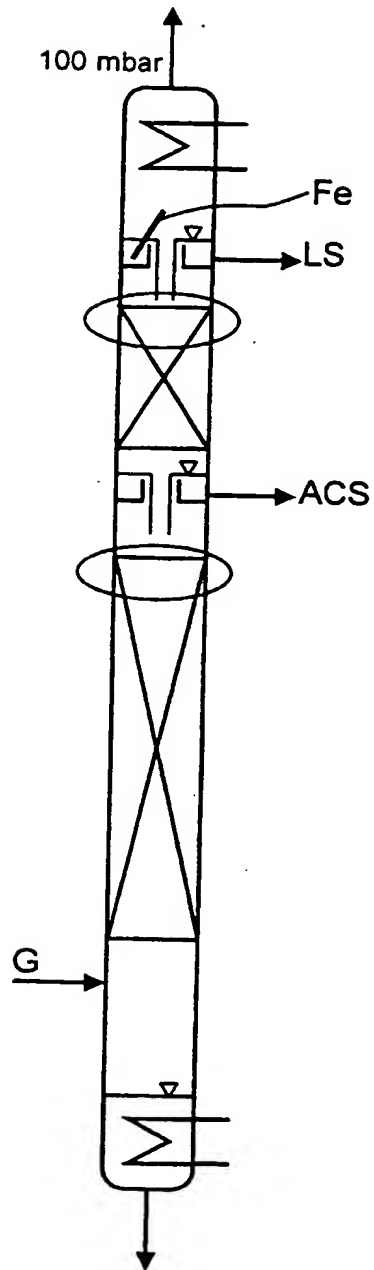
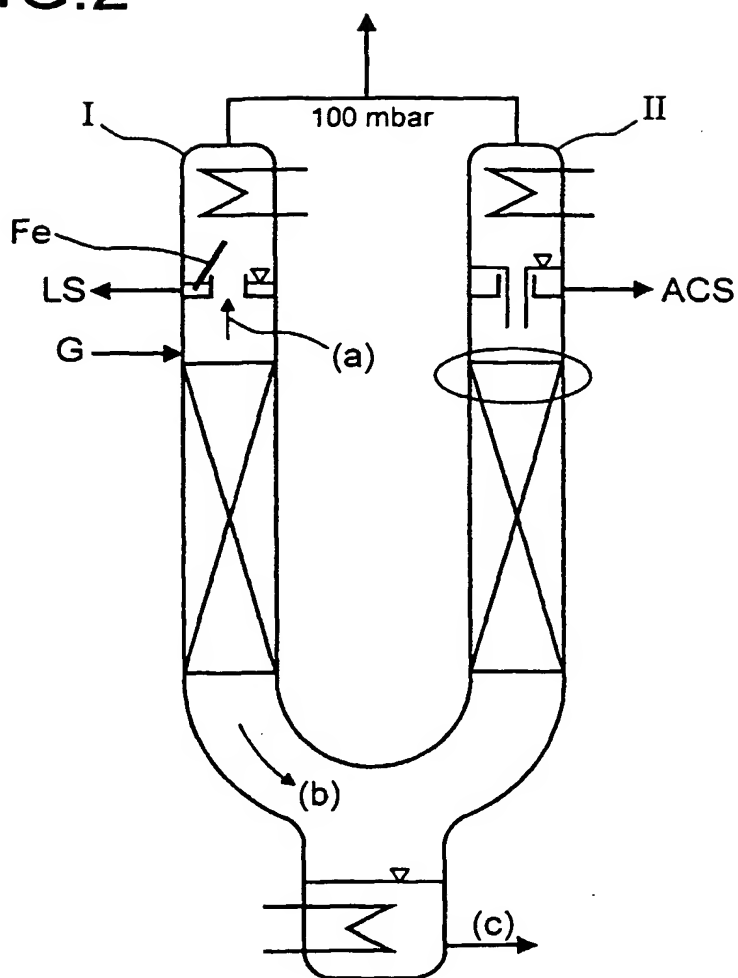


FIG.2





Eur päisch s
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 11 6158

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 722 926 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 24. Juli 1996 (1996-07-24) * das ganze Dokument *	1,2,5-7	C07C51/44 C07C57/07
D,X	DE 21 36 396 A (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG) 8. Februar 1973 (1973-02-08) * das ganze Dokument, insbesondere Seiten 4 und 5, übergreifender Absatz *	1,2,5-7	
D,X	DE 43 08 087 A (BASF AG) 15. September 1994 (1994-09-15) * das ganze Dokument, insbesondere Seite 3, Zeilen 35-47 *	1,2,5-7	
A	DE 28 34 140 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 15. Februar 1979 (1979-02-15) * das ganze Dokument, insbesondere Seite 6, Zeilen 13-22, und Seite 8, Zeilen 5-34 *	1	
P,X	DE 197 46 690 A (BASF AG) 29. April 1999 (1999-04-29) * das ganze Dokument *	1,2,5-7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 20. Dezember 1999	Prüfer Allard, M
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 11 6158

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 20-12-1999.
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-12-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 722926 A	24-07-1996	DE 19501326 A	25-07-1996
		CA 2167454 A	19-07-1996
		CN 1148586 A	30-04-1997
		CZ 9600147 A	15-04-1998
		DE 59600212 D	02-07-1998
		ES 2116791 T	16-07-1998
		JP 8239342 A	17-09-1996
		SG 54107 A	16-11-1998
		US 5855743 A	05-01-1999
DE 2136396 A	08-02-1973	BE 786398 A	18-01-1973
		CA 986537 A	30-03-1976
		CH 572012 A	30-01-1976
		FR 2146386 A	02-03-1973
		GB 1390090 A	09-04-1975
		IT 961464 B	10-12-1973
		JP 52038010 B	27-09-1977
		NL 7209919 A,B,	23-01-1973
		US 3932500 A	13-01-1976
DE 4308087 A	15-09-1994	BE 1007189 A	18-04-1995
		US 5426221 A	20-06-1995
DE 2834140 A	15-02-1979	JP 1327326 C	16-07-1986
		JP 54027520 A	01-03-1979
		JP 60054939 B	03-12-1985
		FR 2399400 A	02-03-1979
		GB 2001982 A,B	14-02-1979
		IT 1106619 B	11-11-1985
		NL 7808056 A,B,	06-02-1979
		US 4199410 A	22-04-1980
DE 19746690 A	29-04-1999	WO 9920593 A	29-04-1999

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82